

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 2 6 8 5
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 3 2 6 8 5]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

REC'D 26 SEP 2003

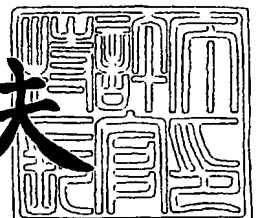
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 SHPCM02007

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 山岡 裕幸

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 原田 義勝

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 藤井 輝昭

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 大谷 慎一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材に、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が被覆されていることを特徴とする傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項2】 第1相の存在割合が99～40重量%、第2相の存在割合が1～60重量%である請求項1に記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項3】 第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合の傾斜が、表面から5～500nmの深さで存在する請求項1～2に記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項4】 第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶の粒子径が50nm以下であることを特徴とする請求項1～3に記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項5】 第2相を構成するセラミックス成分が、酸化物、窒化物及び炭化物の少なくとも1種である請求項1～4に記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項6】 第2相を構成するセラミックス成分が、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiN 、 TiC の少なくとも1種である請求項1～5に記載の傾斜組成表面層を有するセラミックス。

【請求項7】 第2相を構成するセラミックス成分が、チタニアであり、その結晶粒径が15nm以下である請求項6に記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項8】 チタニアの結晶形がアナターゼである請求項7に記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項9】 ケイ素系セラミックス成分が、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4

の少なくとも 1 種である請求項 1～8 記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項 10】セラミックス薄膜が、光及び／又は熱的触媒機能を有する請求項 1～4 記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項 11】基材が、ガラス又はセラミックスである請求項 1～10 記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項 12】有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することにより得られたものである請求項 1 記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

【請求項 13】有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項 1 記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法。

【請求項 14】有機金属化合物が、一般式、 $M(OR')_n$ 或いは MR''^m (M は金属元素、 R' は炭素原子数 1～20 個を有するアルキル基またはフェニル基、 R'' はアセチルアセトナート、 m と n は 1 より大きい整数) を基本構造とする化合物である請求項 13 記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒機能、電気的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びそ

の製造方法に関する。詳しくは、基材との接着性に優れ、亀裂や欠陥がなく、力学的特性を負担する第1相と各種機能を負担する表層並びにその近傍層の第2相からなり、なお且つ表層に向かった傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、光触媒機能、電氣的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の機能性や耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有するセラミックス材料について種々提案されている。

例えば、二酸化チタンに代表される半導体の光触媒機能については、チタニア被膜を基材表面に形成することが行われている。チタニア被膜を基材表面に形成する方法としては、ゾル・ゲル法とバインダ法がある。

【0003】

ゾル・ゲル法は、チタニアの前駆体であるチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタンのゾルをガラス、セラミックなどの耐熱性のある基材の表面にスプレーなどで塗布し、乾燥させてゲルを作り、500℃以上に加熱することで、強固なチタニア被膜を形成する方法である。基材の表面全体にチタニア粒子が存在するために、分解力が高く、また高硬度なチタニア被膜を形成することができる。

また、バインダ法は、チタニア粒子を基材の表面にバインダで固定する方法であり、バインダとしてはシリカなどの無機系、あるいはシリコンなどの有機系を用いている。

【0004】

ゾル・ゲル法では、チタニアの前駆体であるチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタンをチタニア被膜に変えるために、加熱処理を行うが、高温ではチタニアの結晶形がアナターゼからルチルに変わってしまうため、せいぜい500～700℃で加熱処理しており、そのためチタニア被膜と基材との接着性が不十分であるという問題があった。

さらに、ゾル・ゲル法では前記有機系チタンを塗布する回数が多く、多くの手

間がかかることや、高価な設備を必要としコスト高であり、また有害な廃棄物が発生するといった問題があった。

【0005】

また、バインダ法では、バインダとして基材との接着性が高く、しかも光触媒の分解機能の影響を受けない材料を用いることが必要であり、バインダの選択が効果に影響を与えるという問題があった。

また、バインダ法では、形成されたチタニア被膜の硬度が低いという問題があった。これは、バインダ法によるチタニア被膜の硬度を高めるためには、バインダを増やして接着力を高めれば良いが、その場合、チタニアはバインダに対して相対的に少なくなり、従って分解力が落ちる。逆に、バインダを減らすと基材の表面に露出するチタニアが増えるので分解力が高まるが、接着力が低くなりチタニア被膜が剥がれやすく、硬度が落ちるといった問題があった。

【0006】

一方、繊維強化セラミックス基複合材料や粒子分散型セラミックス材料では、耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を付与するために表面をジルコニア等のセラミックス材料でコーティングすることが行われている。

しかしながら、例えば、SiCの基材にゾルゲル法でジルコニアをコーティングした場合、基材とジルコニア被膜との接着性が十分ではなく、また、亀裂や欠陥ができやすいという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決し、基材との接着性に優れ、亀裂や欠陥がなく、光触媒機能、電気的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法を提供することを目的とる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変

性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行うことにより、前記有機金属化合物又は前記有機金属化合物成分を含む低分子量物が表面へと選択的に移行（ブリードアウト）し、その後所定の雰囲気中で焼成することにより、前記有機金属化合物成分に由来する表面層（目的とする機能又は耐環境性を有する層）を有するセラミックス薄膜が効果的に生成し、かつ前記セラミックス薄膜は亀裂や欠陥がなく、基材との接着性にも優れていることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、基材に、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が被覆されていることを特徴とする傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料に関するものである。

また、本発明は、有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することを特徴とする前記傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法に関するものである。

【0010】

本発明において、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相は、非晶質であっても結晶質であっても良い。ケイ素系セラミックス成分としては、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 の少なくとも1種が挙げられる。

【0011】

例えば、第1相のケイ素系セラミックス成分が SiO_2 （シリカ）である場合には、シリカと固溶体或いは共融点化合物を形成し得る金属元素或いは金属酸化物を含有していても良い。シリカと固溶体を形成し得る金属元素（A）あるいは

その酸化物がシリカと特定組成の化合物を形成し得る金属元素（B）としては特に限定されるものではないが、例えば（A）としてチタン、また（B）としてアルミニウム、ジルコニウム、イットリウム、リチウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム、ホウ素、亜鉛、ニッケル、マンガン、マグネシウム、鉄等があげられる。

【0 0 1 2】

この第1相は、本発明で得られるセラミックス薄膜の内部相を形成しており、力学的特性を負担する重要な役割を演じている。セラミックス薄膜全体に対する第1相の存在割合は99～40重量%であることが好ましく、目的とする第2相の機能を十分に発現させ、なお且つ高い力学的特性をも発現させるためには、第1相の存在割合を50～95重量%の範囲内に制御することが好ましい。

【0 0 1 3】

一方、第2相を構成するセラミックス成分は、本発明では目的とする機能を発現させる上で重要な役割を演じるものであるが、その機能に応じて選択されるものである。第2相を構成するセラミックス成分としては、酸化物、窒化物及び炭化物の少なくとも1種が挙げられ、例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BN 、 Al_2O_3 、 TiN 、 TiC 等が挙げられる。例えば、光又は熱的触媒機能が要求される場合には、 TiO_2 或いはその共融点化合物やある特定元素により置換型の固溶体を形成したもの等が選択され、耐アルカリ性、耐酸化性、触媒機能、触媒担持機能が要求される場合には、 ZrO_2 が選択される。また、 Al_2O_3 は耐酸化性の付与、 TiN や TiC は耐摩耗性の付与としての機能付与が得られる。また、圧電特性が期待される場合には、鉛／ジルコニウム／チタン系酸化物等が選択される。

特に、第2相を構成するセラミックス成分がチタニアである場合、通常その結晶形は700℃以上に加熱するとアナターゼからルチルに変わってしまうが、本発明においては、薄膜形成時の焼成を1300℃の高温で行っても、その結晶形はアナターゼのままであるので、高温焼成することにより、基材との接着性を強固にすることができる。

【0 0 1 4】

第2相を構成するセラミックス成分の微細結晶の粒子径は、通常50nm以下である。光又は熱的触媒機能が要求される場合には、粒子径は15nm以下、特に10nm以下が好ましい。

本発明のセラミックス薄膜の表層部を構成する第2相の存在割合は、種類により異なるが、1～60重量%が好ましく、その機能を十分に発現させ、また高強度をも同時に発現させるには5～50重量%の範囲内に制御することが好ましい。

【0015】

この第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合は、表面に向って傾斜的に増大しており、その組成の傾斜が明らかに認められる領域の厚さは5～500nmの範囲に制御することが好ましい。尚、本発明において、第1相及び第2相の「存在割合」とは、第1相を構成するケイ素系セラミックス成分と第2相を構成するセラミックス成分全体、即ちセラミックス薄膜全体に対する第1相のケイ素系セラミックス成分及び第2相のセラミックス成分の重量%を意味している。

【0016】

本発明における基板としては、ガラス、セラミックス、金属など、高温での焼成に耐えられるものであれば、どのような材質であってもよいが、耐熱性に優れたガラス又はセラミックスが好ましい。

また、その形状も板状、円筒状、角柱状、円錐状、球状、瓢箪型、ラグビーボール型など、どのような形であってもよい。また、基板が閉じた形であっても、蓋があってもなくてもよく、円管状や角管状、ファイバー状、マイクロバルーンのような中空の球状であってもよく、またハニカム状や多孔質であってもよい。

【0017】

次に、本発明の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法について説明する。

本発明においては、有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱

処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することにより、傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料が得られる。

【0018】

有機ケイ素重合体としては、特に制限はなく、ポリカルボシラン、ポリシラザン、ポリシラスチレン、メチルクロロポリシラン等が用いられる。有機ケイ素重合体の数平均分子量は200～10,000の範囲が好ましい。

有機金属化合物としては、一般式、 $M(OR')_n$ 或いは MR''_m (Mは金属元素、R'は炭素原子数1～20個を有するアルキル基またはフェニル基、R''はアセチルアセトナート、mとnは1より大きい整数) を基本構造とする化合物が用いられる。

【0019】

また、変性有機ケイ素重合体は、前記有機ケイ素重合体を前記有機金属化合物で修飾することにより得られる。変性有機ケイ素重合体の数平均分子量は1,000～50,000の範囲が好ましい。

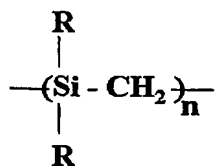
本発明においては、前記変性有機ケイ素重合体における前記有機金属化合物の修飾状態を注意深く制御する必要がある。

以下に、変性ポリカルボシランの場合を説明する。

変性ポリカルボシランの基本的な製造方法は、特開昭56-74126号に極めて類似している。

【0020】

変性ポリカルボシランは、主として一般式



(但し、式中のRは水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示す。) で表される主骨格を有する数平均分子量が200～10,000のポリカルボシランと、一般式、 $M(OR')_n$ 或いは MR''_m (Mは金属元素、R'は炭素原子数1～20個を有するアルキル基またはフェニル基、R''はアセチルアセトナート、mとnは1より大きい整数) を基本構造とする有機金属化合物とから誘導されるもの

である。

【0021】

ここで、本発明の傾斜組成を有するセラミックス薄膜を製造するには、上記有機金属化合物がポリカルボシランと1官能性重合体を形成し、かつ有機金属化合物の一部のみがポリカルボシランと結合を形成する緩慢な反応条件を選択する必要がある。その為には280℃以下、好ましくは250℃以下の温度で不活性ガス中で反応させる必要がある。この反応条件では、上記有機金属化合物はポリカルボシランと反応したとしても、1官能性重合体として結合（即ちペンダント状に結合）しており、大幅な分子量の増大は起こらない。この有機金属化合物が一部に結合した変性ポリカルボシランは、ポリカルボシランと有機金属化合物の相溶性を向上させる上で重要な役割を演じる。

【0022】

尚、2官能以上の多くの官能基が結合した場合は、ポリカルボシランの橋掛け構造が形成されると共に顕著な分子量の増大が認められる。この場合は、反応中に急激な発熱と溶融粘度の上昇が起こる。一方、上記1官能性重合体であり、かつ未反応の有機金属化合物が残存している場合は、逆に溶融粘度の低下が観察される。

【0023】

本発明では、未反応の有機金属化合物を意図的に残存させる条件を選択することが望ましい。本発明では、主として上記変性ポリカルボシランと未反応状態の有機金属化合物或いは2～3量体程度の有機金属化合物が共存したものを出発原料として用いるが、変性ポリカルボシランのみでも、極めて低分子量の変性ポリカルボシラン成分が含まれる場合は、同様に本発明の出発原料として使用できる。また、ポリカルボシランと有機金属化合物の混合物を用いてもよい。

【0024】

次に、前記有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物（以下前駆体ポリマーという）をトルエン、キシレン等の有機溶媒に溶解した溶液を基材の表面にコーティングする。

コーティング方法としては、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー法など公知のコーティング方法が用いられる。

この際、前駆体ポリマーの濃度やコーティング回数を変えることにより、得られるセラミックス薄膜の厚みを、数10 nm～数 μ mの範囲で調整することができる。

【0025】

次に、前駆体ポリマーがコーティングされた基材に所定の熱処理を行う。熱処理は後述の焼成雰囲気と同じ雰囲気、一般に50～400℃の範囲内で、数時間～30時間の処理上条件が選択される。この熱処理の際に、前駆体ポリマー中の第2相成分の表面へのブリードアウトが進行し、目的とする傾斜組成の下地が形成される。

【0026】

次いで、前記熱処理後の基材を、500～1800℃の温度範囲で酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することにより、目的とするケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が基材上に形成される。

【0027】

焼成により生成するケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相は、前駆体ポリマーや前記焼成雰囲気の種類により変わってくる。例えば、酸化雰囲気では、 SiO_2 、窒素、アルゴン、真空等の不活性雰囲気では、 SiC 、アンモニア雰囲気では、 Si_3N_4 が主として生成する。また、前駆体ポリマーがポリシラザンの場合には、不活性雰囲気でも Si_3N_4 が主として生成する。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

参考例1

5リットルの三口フラスコに無水トルエン2.5リットルと金属ナトリウム4

00 g とを入れ窒素ガス気流下でトルエンの沸点まで加熱し、ジメチルジクロロシラン 1 リットルを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、10 時間加熱還流し沈殿物を生成させた。この沈殿をろ過し、まずメタノールで洗浄した後、水で洗浄して、白色粉末のポリジメチルシラン 420 g を得た。

ポリジメチルシラン 250 g を水冷還流器を備えた三口フラスコ中に仕込み、窒素気流下、420℃で 30 時間加熱反応させて数平均分子量が 1200 のポリカルボシランを得た。

【0029】

実施例 1

参考例 1 の方法により合成されたポリカルボシラン 16 g にトルエン 100 g とテトラブトキシチタン 64 g を加え、100℃で 1 時間予備加熱させた後、150℃までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま 5 時間反応させ、更に 250℃まで昇温して 5 時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で 10 g のテトラブトキシチタンを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

【0030】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させて 10 重量%のトルエン溶液にしたのち、直径 2 mm のアルミナボール 100 g が入ったステンレス容器に 100 g の変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物のトルエン溶液を入れ、真空下で含浸を行った。含浸後、アルミナボールを取り出し、大気中に室温で放置して乾燥させた後、空气中、段階的に 150℃まで加熱し不融化させた後、1200℃の空气中で 1 時間焼成を行い、セラミックス薄膜被覆アルミナボールを得た。電子顕微鏡観察の結果、アルミナボール表面に約 0.5 μ m のコーティング層が形成されており、表面は 10 nm 程度の微細なチタニアで覆われた構造になっていた。コーティング層とアルミナボールとの密着性は非常に良好であり、コーティング層の剥離は認められなかった。また、EPMA による構成原子の分布状態を調べたところ、最表面から 0.1 μ m の領域で Ti/Si (モル比) = 0.80、最表面から 0.2 ~ 0

・ $3\mu\text{m}$ の領域で Ti/Si (モル比) = 0.20、最表面から $0.4\mu\text{m}$ 以上の領域では Ti/Si = 0.10と、表面に向かってチタニアが増大する傾斜組成になっていることを確認した。

【0031】

このアルミナボール 1 g と 1 ml 中に 10 万個の大腸菌を含んだ水をシャーレに入れて、波長 352 nm の紫外線を 10 時間まで照射した。照射した後、この水を採取して寒天培地で培養することにより生存大腸菌数を測定した。その結果、10 時間の照射により大腸菌数は 20 個以下 (検出下限以下) になっており、優れた光触媒機能を有することを確認した。

【0032】

比較例 1

チタンテトライソプロポキシド 120 g を 1000 ml のイソプロパノールで希釈し、攪拌しながらジイソプロパノールアミン 40 g と水 10 g を添加し、さらに分子量 1000 のポリエチレングリコール 10 g を添加して透明なチタニアゾル液を調製した。

このチタニアゾル液 100 g を直径 2 mm のアルミナボール 100 g が入ったステンレス容器に入れ、真空下で含浸を行った。含浸後、アルミナボールを取り出し、大気中に室温で放置して乾燥させた後、600℃の空气中で 1 時間焼成を行い、セラミックス薄膜被覆アルミナボールを得た。電子顕微鏡観察の結果、アルミナボール表面に約 $0.5\mu\text{m}$ のコーティング層が形成されていることを確認した。しかしながらこのコーティング層とアルミナボールとの密着性は不足しており、手で触れるとコーティング層の剥離が認められた。

【0033】

このアルミナボール 1 g と 1 ml 中に 10 万個の大腸菌を含んだ水をシャーレに入れて、波長 352 nm の紫外線を 10 時間まで照射した。照射した後、この水を採取して寒天培地で培養することにより生存大腸菌数を測定した。その結果、10 時間の照射により大腸菌数は 5000 個まで減少しており、光触媒機能は認められるもののその活性は低いものであった。また、この水中にはアルミナボールから剥離したコーティング層のチタニアが沈殿している様子が観察された

。

【0034】

実施例 2

参考例 1 の方法により合成されたポリカルボシラン 16 g にトルエン 100 g とテトラブトキシジルコニウム 64 g を加え、100℃で 1 時間予備加熱させた後、150℃までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま 5 時間反応させ、更に 250℃まで昇温して 5 時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で 5 g のテトラブトキシジルコニウムを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

【0035】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのち、スプレーガンを用いて炭化ケイ素製平板の片面に塗布した。この平板を、空气中、段階的に 150℃まで加熱し不融化させた後、1400℃のアルゴンガス中で 1 時間焼成した。電子顕微鏡観察の結果、炭化ケイ素製平板表面に約 10 μm のコーティング層が形成されていた。このコーティング層は TEM 観察の結果、ジルコニアと炭化ケイ素から構成されていた。また、EPMA による構成原子の分布状態を調べたところ、最表面から 1 μm の領域で Zr/Si (モル比) = 0.80、最表面から 3 ~ 4 μm の領域で Zr/Si (モル比) = 0.25、最表面から 5 μm 以上の領域では Zr/Si = 0.10 と、表面に向かってジルコニウムが増大する傾斜組成になっていることを確認した。

【0036】

この炭化ケイ素製平板を空气中、1400℃で 1 時間熱処理し、室温まで冷却した後、電子顕微鏡観察を行った。その結果、コーティング層に亀裂等の異常は確認されず、また内部の炭化ケイ素にも酸化は認められなかった。すなわち、このコーティング層は炭化ケイ素の耐酸化コーティングとして十分な機能を有していることが確認できた。

【0037】

比較例 2

ニューセラミックス No. 8、53～58 ページ（1996 年）に記載の方法に従い、ジルコニウムテトラプロポキシドを主原料としてジルコニアゾルを作製し、これを実施例 1 の場合と同様に、炭化ケイ素製平板に塗布した後、1000℃の空气中で 1 時間焼成した。電子顕微鏡観察の結果、炭化ケイ素製平板表面に約 10 μ m のコーティング層が形成されていた。このコーティング層は TEM 観察の結果、ジルコニアから構成されていた。

【0038】

この炭化ケイ素製平板を空气中、1400℃で 1 時間熱処理し、室温まで冷却した後、電子顕微鏡観察を行った。その結果、コーティング層に多数の亀裂とコーティング層の剥離が認められ、また内部の炭化ケイ素にも酸化が認められた。すなわち、このコーティング層は炭化ケイ素の耐酸化コーティングとしての機能を全く有していないことが分かった。

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、基材との接着性に優れ、亀裂や欠陥がなく、光触媒機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料が得られる。

例えば、第 2 相を構成するセラミックス成分がチタニアである場合、通常その結晶形は 700℃以上に加熱するとアナターゼからルチルに変わってしまうが、本発明においては、薄膜形成時の焼成を 1300℃の高温で行っても、その結晶形はアナターゼのままであるので、高温焼成することにより、基材との接着性を強固にすることができる。

また、基材が SiC である場合には、第 1 相を SiC とすることにより基材との接着性を強固にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の実施例 1 で得られたアルミナボールの断面の表面付近を示す図面に代える走査型電子顕微鏡写真である。

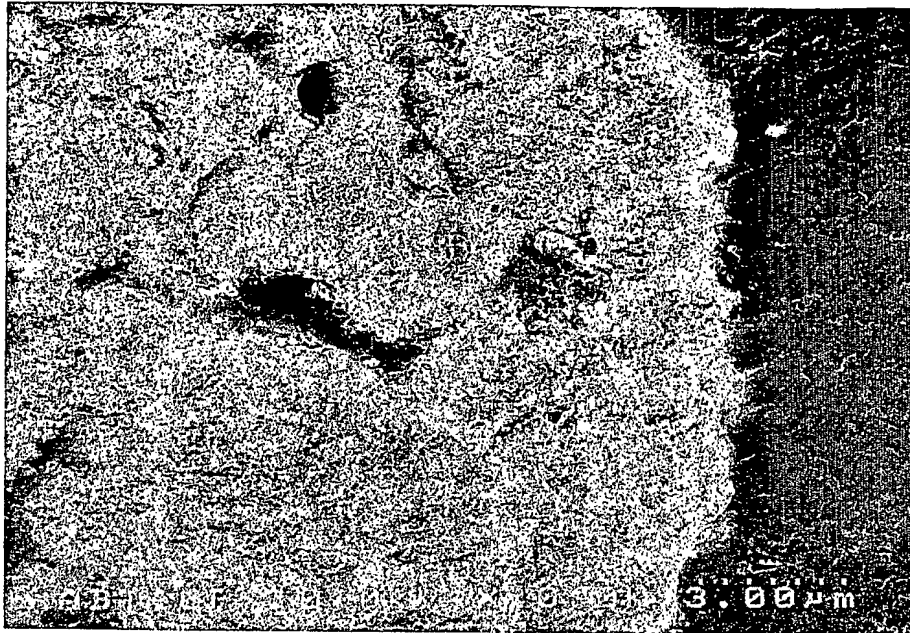
【図 2】図 2 は、本発明の実施例 1 で得られたアルミナボールの最表面の構

造を示す図面に代える走査型電子顕微鏡写真である。

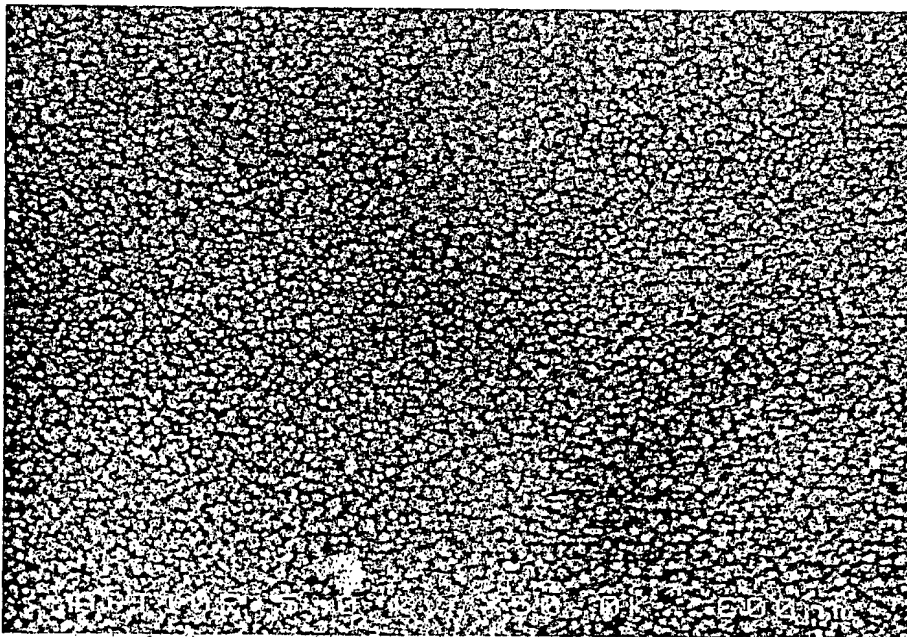
【図 3】 図 3 は、本発明の実施例 1 で得られたアルミナボールの触媒活性試験結果を示す図である。

【書類名】 図面

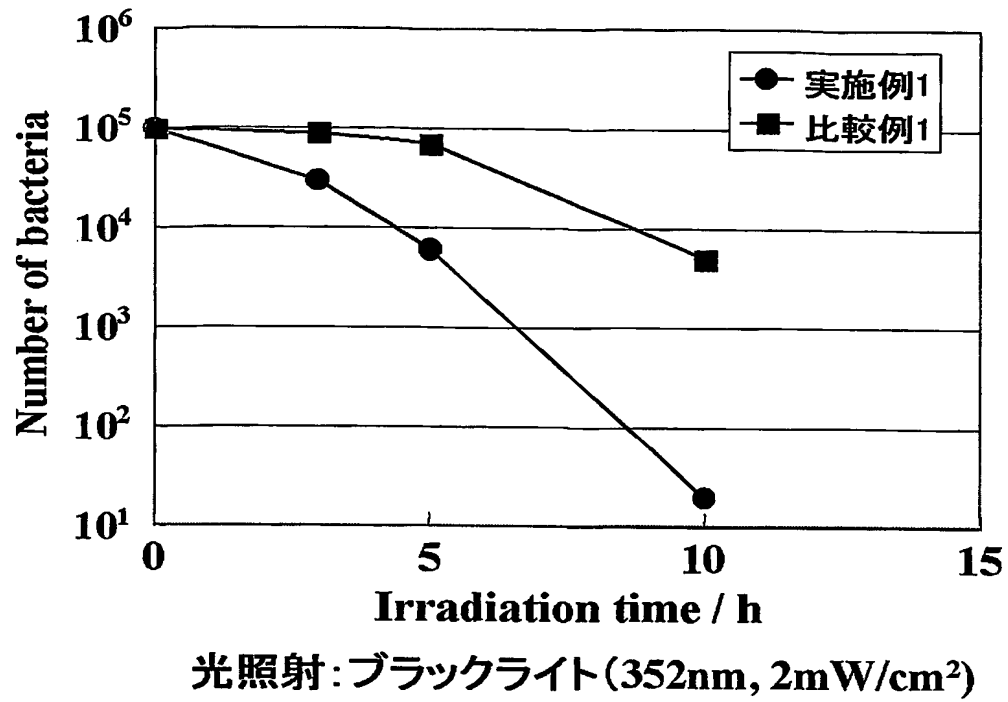
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光触媒機能、電気的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法に関する。

【解決手段】 基材に、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が被覆されていることを特徴とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-232685
受付番号	50201189591
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 8月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 3 2 6 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.